第27卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.2
2015年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2015

Co-Mn尖晶石涂层的制备

张慧慧 张 雪 曾潮流
中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要: 采用氯化物溶液在430不锈钢表面电沉积Co-Mn合金,重点研究了镀液pH值和电流密度对镀层微观结构及成分的影响。结果表明:pH值为2.5~6.5、电流密度为125~225 mA/cm^{2}时,镀层中的Mn含量随着pH值和电流密度的增大而增加;电流密度为125和175 mA/cm^{2}时,pH值是决定合金成分的主要因素,电流密度达到225 mA/cm^{2}时电流密度是影响合金成分的主要因素;电镀Co-Mn合金的优化工艺参数为pH值为4.5、电流密度为125 mA/cm^2,此时镀层质量良好,Mn含量可达20%(原子分数) 以上;通过除氢处理及在800 ℃空气中的氧化处理,合金镀层转变为连续、与基体结合良好的$MnCo_2O_4$尖晶石涂层。

关键词: 电镀 Co-Mn合金 pH值 电流密度 尖晶石涂层
中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0141-06

Preparation of Co-Mn Spinel Coatings on 304 Stainless Steel Plate

ZHANG Huihui, ZHANG Xue, ZENG Chaoliu

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: Co-Mn alloy coatings can be prepared on 304 stainless steel with a chloride containing bath, while the effect of pH value of the electrolyte and the applied current density on the microstructure and composition of the coatings was investigated. The results indicated that the Mn content in the coatings increased with either increasing pH value or current density in a pH value range of 2.5 to 6.5 and a current density range of 125 to 225 mA/cm^2 respectively. The pH value was the main factor determining the composition of Co-Mn alloys when the current density was of 125 and175 mA/cm^2, while the current density turned to be the main factor when it reached up to 225 mA/cm^2. A smooth, dense and uniform coating with Mn content above 20% (atomic fraction) could be obtained by pH value of 4.5 and current density of 125 mA/cm^2. After a hydrogen-relief treatment and then an oxidation treatment at 800 ℃, the electroplated Co-Mn alloy coating might be transformed into a continuous $MnCo_2O_4$ spinel oxide film with a good compatibility to the substrate.

Key words: electroplating, Co-Mn alloy, pH value, current density, spinel coating

1 前言

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是一种在中高温下将反应物的化学能直接转化成电能的全固态化学发电装置,被誉为21世纪的绿色能源,应用前景广阔[1]。连接体是SOFC的关键部件,需要具备良好的热稳定性及导电性。随着SOFC制备技术及材料的发展,SOFC的工作温度从1000 ℃降到600~800 ℃,这使得廉价的金属材料取代传统陶瓷材料制备连接体成为可能。其中,热膨胀系数与SOFC其它组元匹配最好、低成本的铁素体不锈钢被认为是最有希望的连接体材料[2]。然而,铁素体不锈钢在SOFC环境中仍面临着抗高温氧化性能不足 (导致接触电阻增大) 和因保护性Cr_2O_3膜形成挥发性含Cr介质而导致的阴极中毒等问题,这使得电池组性能下降,甚

定稿日期: 2014-06-17
基金项目: 国家自然科学基金项目(50771101)资助
作者简介: 张慧慧,女,1984年生,博士生
通讯作者: 张雪,E-mail: xuezhang@imr.ac.cn,研究方向为腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.150

至失效[3]。为满足实用化要求，必须降低合金表面氧化膜生长速率，并抑制Cr的挥发。抑制Cr挥发的一个直接、有效途径是使含Cr氧化膜不与环境介质直接接触。施加导电、抗氧化涂层是解决上述问题的一种简单、有效的方法。为此，国内外学者开展了大量研究，其中，一些无Cr的尖晶石涂层如 $(Co，Mn)_3O_4$ ($Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$[4]，$MnCo_2O_4$[5]) 因具有较高的电导率，热膨胀系数与不锈钢匹配，而且能有效降低基体不锈钢表面 Cr_2O_3 膜的生长而显示出较好的应用前景。目前Co-Mn尖晶石涂层主要的制备方法包括浆料涂覆、丝网印刷、等离子喷涂及物理气相沉积等[5,6]。

利用电镀工艺在不锈钢表面沉积Co-Mn合金，之后将其高温氧化转变为Co-Mn尖晶石是一种制备Co-Mn尖晶石涂层的新方法。该方法具有成本低廉、可制备复杂形状的涂层等优点[5,7]。然而，Co^{2+}/Co 的标准电位为−0.28 V_H，Mn^{2+}/Mn 的标准电位为−1.18 V_H[7]，两者电位相差很大，实现Co-Mn合金共镀难度较大。Agladaz等[8]在硫酸盐镀液中电镀Co-Mn合金，仅得到Mn含量为2%的Co-Mn合金。Mn含量低于20%Co-Mn合金不适于制备Co-Mn尖晶石涂层。为增加Co-Mn合金镀层中的Mn含量，需要采取适当的方法如添加合适的络合剂减小Co、Mn沉积电位差。Wu等[5,7]以葡萄糖为络合剂、采用直流电镀和脉冲电镀方法制备出Co-Mn合金，结果表明利用直流电镀方法获得的镀层多孔且薄，脉冲电镀获得的镀层表面存在裂纹。本文作者尝试采用氯化物体系电沉积Co-Mn合金，成功获得了较高Mn含量的Co-Mn合金镀层[9]。本文将重点研究镀液pH值及电流密度对Co-Mn合金镀层微观结构、成分的影响，优选出Co-Mn合金镀层的电镀工艺参数，为SOFC连接体表面防护涂层的发展提供支持。

2 实验方法

将430不锈钢 (430 SS) 板材切割成10 mm×15 mm×1.5 mm的试样，用SiC砂纸逐级打磨至800#，表面喷砂，依次在蒸馏水、丙酮中超声清洗15 min，置于无水乙醇中保存。为了提高镀层与试样间的结合力，电镀前先将试样在25% HCl+5% HNO_3浸泡60 s去除表面氧化膜[10]，再在15% H_2SO_4中浸泡60 s活化，最后用蒸馏水冲洗干净后立即使用。

电镀实验在两电极体系的装置中进行，工作电极为430 SS，阳极为石墨板。镀液组份为：$CoCl_2$ 0.05 mol/L，$EDTANa_2$ 0.05 mol/L、$MnCl_2$ 1.25 mol/L、NH_4Cl 30 g及NH_4Br 20 g，pH值为2.5~6.5，试剂均为化学纯，由蒸馏水配制。电镀工艺参数选取电流密度为125~225 mA·cm^{-2}，在室温进行超声电镀，沉积时间为30 min。

氧化处理之前，先将Co-Mn合金镀层在Ar保护的管式炉中进行除氢处理，处理温度为750 ℃，处理时间为2 h。将除氢处理后的样品在800 ℃的空气中氧化处理2 h，得到Co-Mn尖晶石涂层。

利用场发射扫描电子显微镜 (SEM，FEI INSPECT F50) 观察镀层及涂层的微观形貌，利用扫描电镜自带的能谱仪 (EDS，Max) 分析镀层及涂层的化学成分。

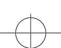
3 结果与讨论

3.1 镀层形貌分析

图1是电流密度为125 mA/cm^{2}时不同pH值下Co-Mn合金镀层的表面形貌。由图1a，c和e可知，所有镀层中间区域均无贯穿性裂纹。当pH值为2.5时，镀层中间区域呈胞状结构，表面弥散分布着粒径约为1 μm的合金小球；凹处基体基本无裸露，镀液深度能力良好。当pH值为4.5时，镀层中间区域表面形貌仍较为平整、致密，虽然个别胞状结构之间出现微小裂纹，但该裂纹非贯穿性，对镀层性能影响小，经除氢处理后易消除。当pH值为6.5时，经EDS分析，镀层低凹处的Mn含量较其它位置显著增高，并且O含量也处于较高值 (约为20%)，推测该处为$Mn(OH)_2$夹杂。由图1b，d和f可知，当pH值为2.5时镀层边缘区域出现贯穿性裂纹，当pH值为4.5及6.5时镀层边缘区域无贯穿性裂纹，说明pH较低时易于出现贯穿性裂纹。pH值较低时镀层边缘区域贯穿性裂纹的出现很可能归因于氢气的大量析出：(1) pH值较低时，析氢反应剧烈；(2) 样品边缘处电力线较密集，析氢反应剧烈。此外，当pH值为6.5时，EDS分析表明镀层边缘区域低凹处亦出现$Mn(OH)_2$夹杂，而当pH值为2.5及4.5时镀层中间及边缘区域均检测到$Mn(OH)_2$，这说明当镀液的pH值较大时镀层中易于出现$Mn(OH)_2$夹杂。

图2是电流密度为175 mA/cm^{2}时不同pH值下Co-Mn合金镀层的表面形貌。由图2a，c和e可知，所有镀层中间区域均无贯穿性裂纹。但EDS分析表明，pH值为4.5及6.5时，镀层中间区域出现$Mn(OH)_2$夹杂。由图2b，d和f和EDS分析表明，当pH值为2.5~6.5时，镀层边缘区域均出现了$Mn(OH)_2$夹杂。此前的EDS分析表明，当电流密度为125 mA·cm^{-2}，当且仅当pH值为6.5时出现$Mn(OH)_2$夹杂，这说明增加电流密度易于促进$Mn(OH)_2$夹杂的形成。

图3是电流密度为225 mA/cm^{2}时不同pH值下Co-Mn合金镀层的表面形貌。由图3a，c和e可知，



在pH值为2.5~6.5范围内镀层中间区域均出现裂纹，并且pH值的改变对镀层形貌影响不大。EDS分析表明，所有镀层中间区域均出现$Mn(OH)_2$夹杂，且夹杂量大于175 mA/cm²时的夹杂量。此外，经EDS分析，所有镀层边缘区域均析出单质Mn，发生显著的边缘效应。结合图1和2的讨论可知，电流密度越大，$Mn(OH)_2$夹杂越易析出，边缘效应越严重。

边缘效应的出现是因为电力线分布不均匀引起的，大电流导致尖端放电所致。镀液中Mn^{2+}浓度较高，在相对低的电流密度条件下(125和175 mA/cm²)，Mn

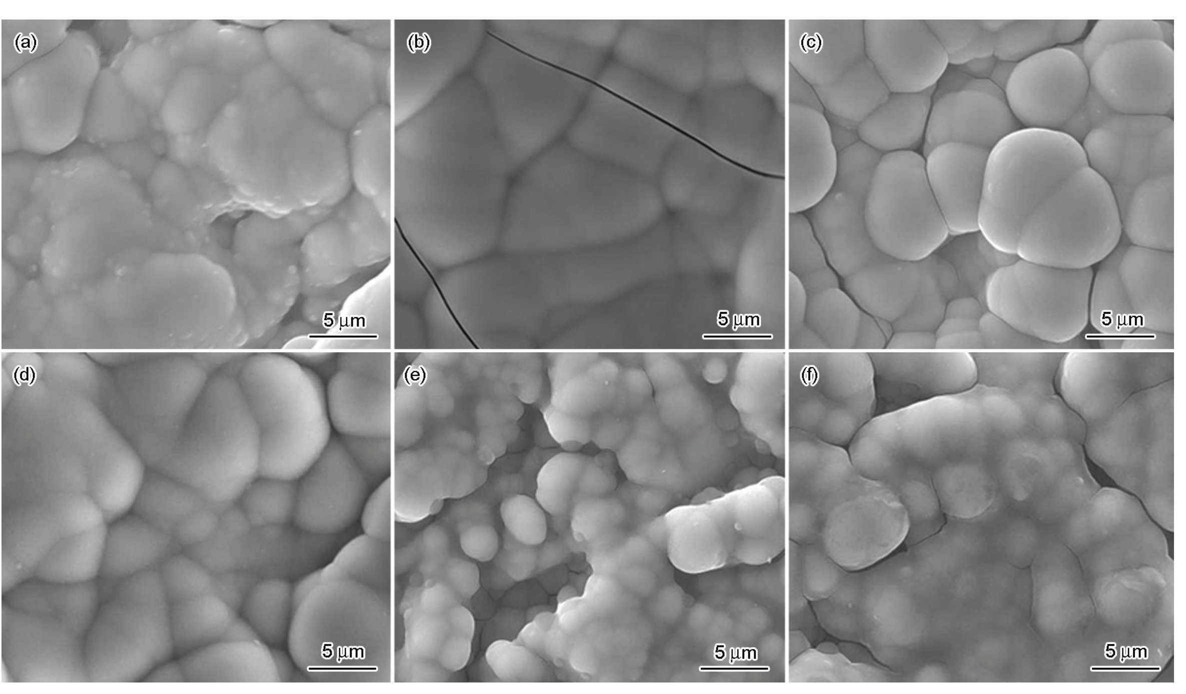


图1 电流密度为125 mA/cm²时不同pH值下样品中间和边缘的SEM像

Fig.1 SEM images of Co-Mn alloy coatings electrodeposited at current density of 125 mA/cm²: (a) pH =2.5, in the middle, (b) pH= 2.5, at the edge, (c) pH= 4.5, in the middle, (d) pH =4.5, at the edge, (e) pH =6.5, in the middle, (f) pH =6.5, at the edge

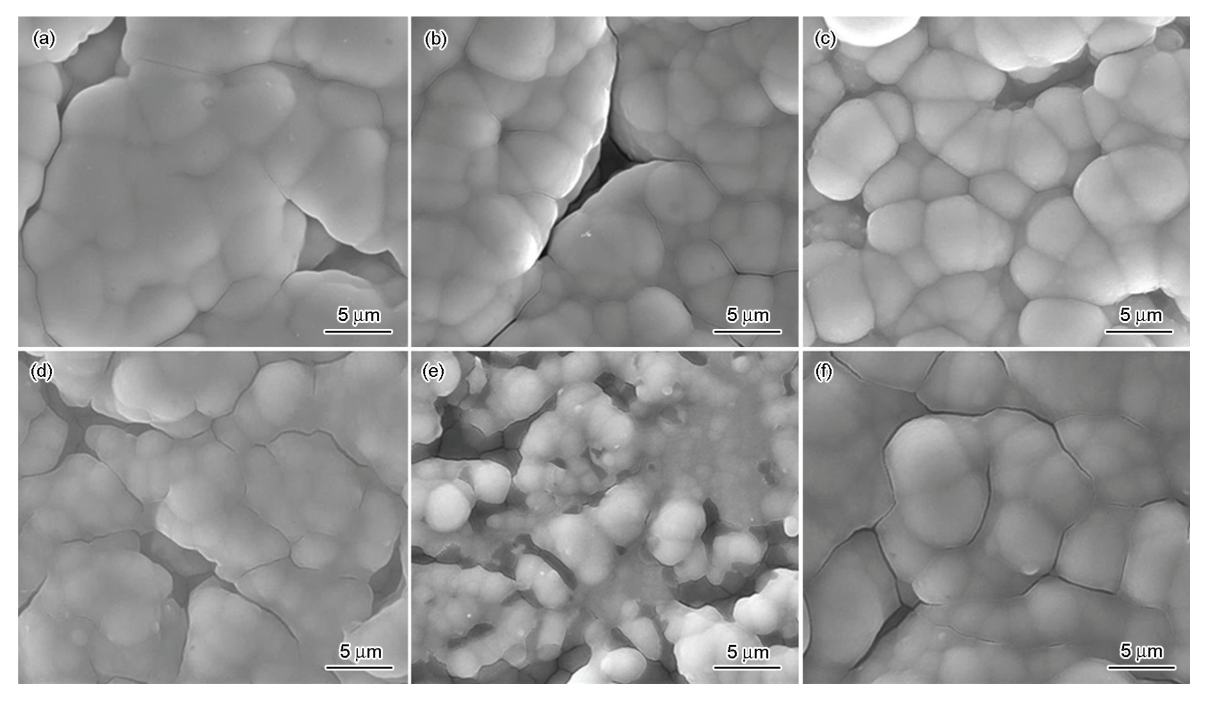
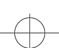


图2 电流密度为175 mA/cm²时不同pH值下样品中间和边缘的SEM像

Fig.2 SEM images of Co-Mn alloy coatings electrodeposited at current density of 175 mA/cm²: (a) pH= 2.5, in the middle, (b) pH =2.5, at the edge, (c) pH= 4.5, in the middle, (d) pH =4.5, at the edge,(e) pH= 6.5, in the middle, (f) pH =6.5, at the edge



的沉积主要受电化学控制，镀层较均匀。当电流增大到225 mA/cm²时，Mn的沉积转变为主要受扩散控制，溶液中Mn^{2+}浓度远远高于Co^{2+}浓度，样品边缘电力线密度过密导致尖端放电，Mn在尖端处优先快速沉积，而且镀层很厚，但是样品中间区域的电力线密度相对疏松，镀层是以Co-Mn合金形式沉积，而且沉积速度低于尖端处，所以镀层表现为边缘较厚。

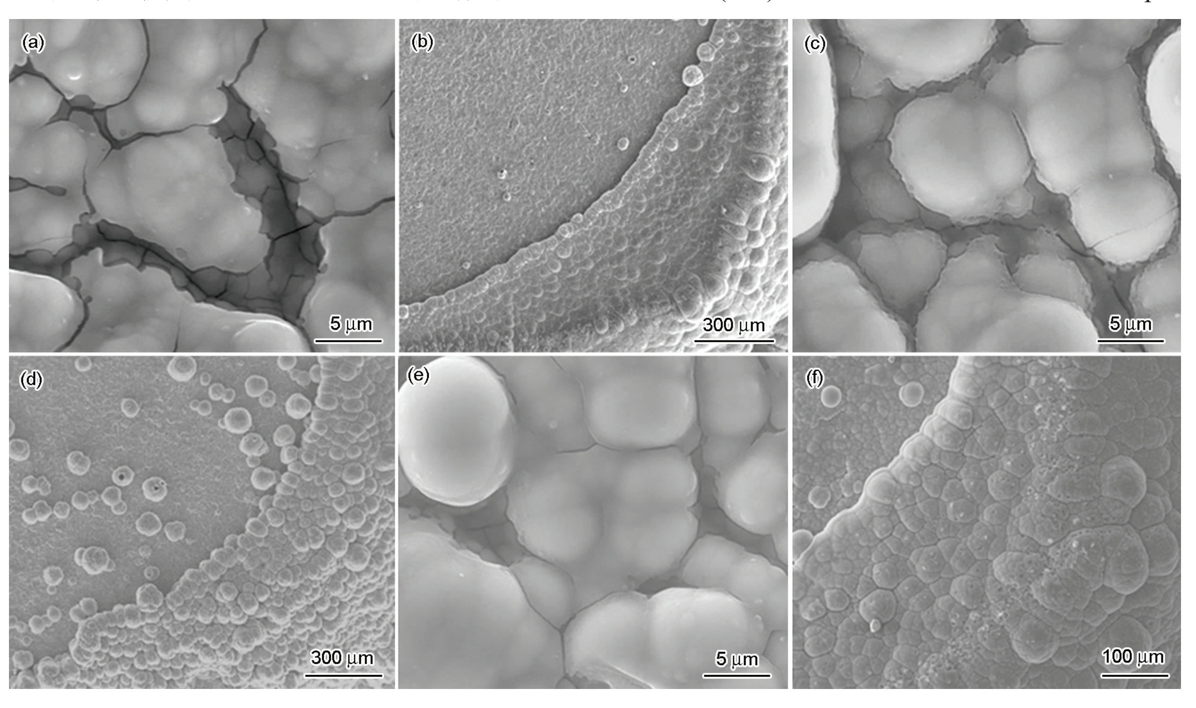


图3 电流密度为225 mA/cm²、不同pH值下样品中间和边缘的SEM像

Fig.3 SEM images of the Co-Mn alloy coatings electrodeposited at current density of 225 mA/cm²: (a) pH= 2.5, in the middle, (b) pH= 2.5, at the edge, (c) pH =4.5, in the middle, (d) pH =4.5, at the edge, (e) pH =6.5, in the middle, (f) pH =6.5, at the edge

3.2 镀层成分分析

图4和5分别为不同pH值下镀层中间和边缘区域的Mn原子分数随电流密度的变化曲线。由图4可知，当电流密度为125及175 mA/cm²时，镀层中间区域的Mn含量随着pH值的增加而升高。此外，该电流密度下pH值为2.5的镀层中的Co含量远远高于pH值为4.5及6.5的镀层中的Co含量，说明pH值较低时EDTA对Co^{2+}的络合能力不佳。此外，当电流密度为225 mA/cm²时，Mn含量受pH值的影响不大。这是由于当电流密度较大时，样品表面发生剧烈析氢反应，样品表面pH升高，而溶液中的pH值变化对样品表面影响很小，Co-Mn合金镀层中形成大量$Mn(OH)_2$夹杂，导致镀层中间Mn含量升高，故电镀Co-Mn合金时电流密度不宜过大。此外，在pH值为2.5~6.5之间时，所有镀层中间区域的Mn含量均随着电流密度的增加而升高，但当pH值6.5时，Mn含量增加十分缓慢，特别是当电流密度为175及225 mA/cm²时，镀层Mn含量变化均很小，且近乎相同。这是由于当pH值较高且电流密度较大时，镀层表面易夹杂$Mn(OH)_2$，此时$Mn(OH)_2$的夹杂是导致镀层Mn含量增加的主要因素。这与Gong等[10]的研究结果相一致，即当溶液中pH值大于6.5时，镀液中会析出$Mn(OH)_2$，镀液不稳定。因此，虽然增大pH值有利于提高镀层中的Mn含量，但pH值宜小于6.5。

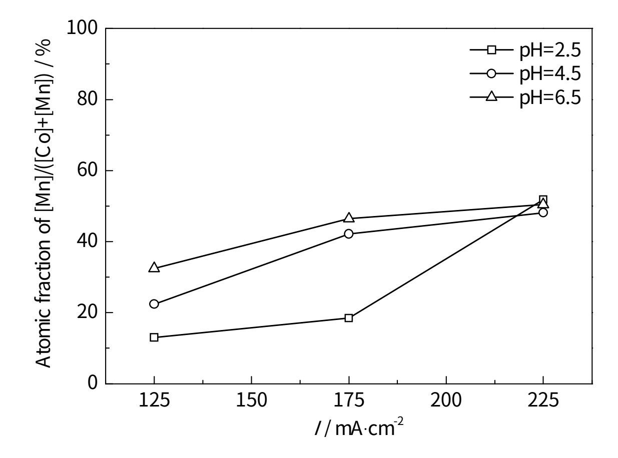


图4 不同pH值下镀层中间区域的Mn原子分数随电流密度的变化

Fig.4 Distributions of Mn content at centers of the Co-Mn alloy coatings as a function of current density obtained at different pH values

图5为不同pH值下镀层边缘区域Mn原子分数随电流密度的变化曲线，该曲线的变化趋势与图4

相似。当电流密度为125及175 mA/cm²时，镀层边缘区域的Mn含量随着pH值增加(由2.5增加到4.5)而升高。然而，当电流密度为225 mA/cm²时不论溶液中pH值多大，边缘析出单质Mn，发生显著的边缘效应。边缘效应的出现是因为电力线分布不均匀引起的，大电流导致尖端放电所致。镀液中Mn^{2+}浓度较高，在相对低的电流密度条件下(125和175 mA/cm²)，Mn的沉积主要受电化学控制，镀层较均匀。当电流增大到225 mA/cm²时，Mn的沉积转变为主要受扩散控制，溶液中Mn^{2+}浓度远远高于Co^{2+}浓度，样品边缘电力线密度过大导致尖端放电，Mn在尖端处优先快速沉积，镀层很厚，但是样品中间区域的电力线密度相对较小，镀层是以Co-Mn合金形式沉积，并且沉积速度低于尖端处，所以镀层表现为边缘较厚，镀层均匀性差。在pH值为2.5和4.5时，所有镀层中间区域的Mn含量均随着电流密度的增加而升高，但是在pH值为6.5，电流密度从125 mA/cm²升高到175 mA/cm²时，镀层边缘区域Mn含量变化不大，这是因为当电流密度不太大时，在较高pH值下边缘区域依然是Co-Mn合金沉积，并在镀层中夹杂大量$Mn(OH)_2$，在大的pH值条件下$Mn(OH)_2$的夹杂是导致镀层Mn含量增加的主要因素，电流密度的升高对合金中的Mn含量的提升影响不大；而当电流密度升高到225 mA/cm²时，在较高pH值下镀层边缘区域发生显著的边缘效应，析出纯的金属Mn。结合上述分析结果，以镀层中间和边缘区域的厚度和成分相差越小越好，镀层不夹杂$Mn(OH)_2$为判断原则，优化的电镀工艺参数为pH值为4.5、电流密度125 mA/cm²，此时镀层中间区域的Mn含量约为22%(原子分数)。

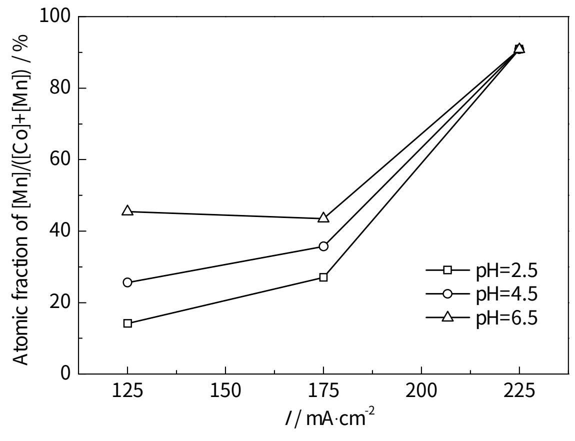
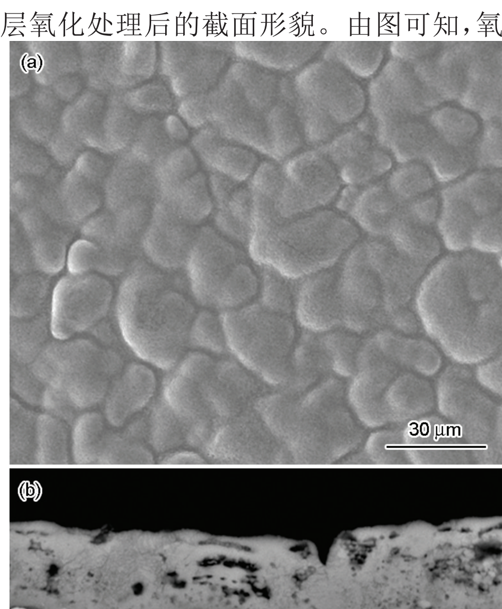


图5 不同pH值下镀层边缘区域的Mn原子分数随电流密度的变化

Fig.5 Distributions of Mn content at edges of the Co-Mn alloy coatings as a function of current density obtained at different pH values

3.3 尖晶石涂层形貌及成分分析

图6是在电流密度为125 mA/cm²，pH值为4.5的条件下制备的Co-Mn合金镀层经氧化处理后的表面及截面形貌。Co-Mn合金镀层氧化处理后在表面形成均匀、致密、无裂纹的涂层，如图6a。EDS分析表明，镀层经氧化处理后表面平均成分为O-27%Co-14%Mn-2%Fe-1%Cr，镀层完全转变为$MnCo_2O_4$尖晶石涂层。对比分析表明，氧化后涂层中Mn含量高于Co-Mn合金镀层中的Mn含量，这是氧化过程中Mn由基体向涂层扩散所致。图6b为Co-Mn合金镀层氧化处理后的截面形貌。由图可知，氧化处理后涂层与基体结合良好，但涂层中出现一些微小孔洞。这些孔洞是氧化过程中元素向外扩散留下的空位聚集所致，由于其不连续、非贯穿，因此对涂层的抗氧化性能影响较小。此外，经EDS分析，Co-Mn合金涂层呈双层结构，外层为$MnCo_2O_4$，内层为富铬的中间层，对基体不锈钢体现出双重防护的作用[9]。



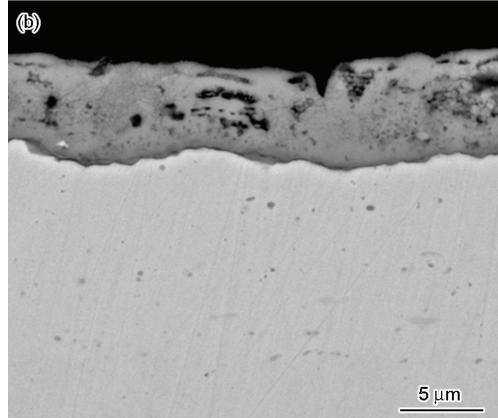


图6 CrMn尖晶石涂层表面与截面的SEM像

Fig.6 Morphologies of Co-Mn spinel coating: (a) top view, (b) cross-section view

4 结论

(1) 镀层中的Mn含量随着pH值和电流密度的增大而增加，当电流密度为125和175 mA/cm²时，pH值是决定合金成分的主要因素，当电流密度达到225 mA/cm²时，电流密度成为影响合金成分的主要



因素。

(2) 随着pH值和电流密度增加，镀层出现$Mn(OH)_2$夹杂；当电流密度为225 mA/cm^{2}时镀层出现边缘效应，边缘区域析出单质Mn。

(3) 当pH值为4.5、电流密度为125 mA/cm^{2}时可以获得平整致密，无$Mn(OH)_2$夹杂及边缘效应的Co-Mn合金镀层，镀层中Mn含量可达20%以上。

(4) Co-Mn合金镀层在800 ℃空气中的氧化处理后完全转变为连续、与基体结合良好的$MnCo_2O_4$尖晶石涂层。

参考文献

[1] 张辉, 王安祺, 武俊伟. 固体氧化物燃料电池金属连接体保护膜层研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(5): 357

[2] Shaigan N, Qu W, Ivey D G, et al. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects [J]. J. Power Sour., 2010, 195: 1529

[3] Hilpert K, Miller M, Peck D H, et al. Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes [J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(11): 3642

[4] Kruk A, Stygar M, Brylewski T. Mn-Co spinel protective-conductive coating on AL453 ferritic stainless steel for IT-SOFC interconnect applications [J]. J. Solid State Electrochem., 2013, 17(4): 993

[5] Wu J, Jiang Y, Johnson C, et al. DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application [J]. J. Power Sour., 2008, 177(2): 376

[6] Garcia-Vargas M J, Zahid M, Tietz F, et al. Use of SOFC metallic interconnect coated with spinel protective layers using the APS technology [J]. ECS Trans., 2007, 7(1): 2399

[7] Wu J, Johnson C D, Jiang Y, et al. Pulse plating of Mn-Co alloys for SOFC interconnect applications [J]. Electrochim. Acta, 2008, 54: 793

[8] Abd EI Rehim S S, Ibrahim M A M, Dankeria M M, et al. Electrodeposition of amorphous cobalt-manganese alloys on to steel from gluconate baths [J]. Trans. IMF, 2002, 80(3): 105

[9] Zhang H H, Zeng C L. Preparation and performances of Co-Mn spinel coatings on a ferritic stainless steel interconnect material for solid oxide fuel cell application [J]. J. Power Sour., 2014, 252: 122

[10] Gong J, Zangari G. Electrodeposition and characterization of manganese coatings [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(4): C209

